

KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

PUBLICATION

(51) IPC Code: C08G 73/10, G02F 1/00

(11) Publication No.: 10-0169910

(24) Publication Date: 13 October 1998

(21) Application No.: 10-1996-020080

(22) Application Date: 05 June 1996

(73) Patentee:

Electronics and Telecommunications Research Institute, Seung-tack Yang
161 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon

Korea Telecom, Jun Lee
100 Sejongno, Jongno-gu, Seoul

(72) Inventors:

Hyeng-jong Lee
Wooseung Apt. 101-304, Doryong-dong, Yuseong-gu, Daejeon

Myeong-hyeon Lee
Hanvit Apt. 120-1306, Eoeun-dong, Yuseong-gu, Daejeon

Seon-gyu Han
Crover Apt. 115-406, Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon

Yong-hyeop Won
Narae Apt. 109-506, Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

(54) Title of the Invention:

Nonlinear optical polyimide, preparation method therefor, and waveguide type photodiode using the nonlinear optical polyimide

Abstract:

Provided are a nonlinear optical polyimide represented by the formula (1) or (2), a preparation method therefor, and a waveguide type photodiode including a core layer made of the nonlinear optical polyimide represented by the formula (1) or (2). In the formulae (1) and (2), n is a length of a flexible group selected from the natural numbers of 2 to 10; X is $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_2$, CO, SO_2 , O, or S; D is an electron donor group selected from O, NH, and alkylamine ($N-R_1$, wherein R_1 is an alkyl group of C_1-C_6); B is a bridging group selected from a bond, $CH=CH$, $N=N$, or $C=C$; and A is an electron acceptor group selected from NO_2 , tricyanoethylene, CN, or SO_2R_2 (wherein R_2 is an alkyl group of C_1-C_6); and Y is $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_2$, CO, SO_2 , O, or S.

특0169910

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

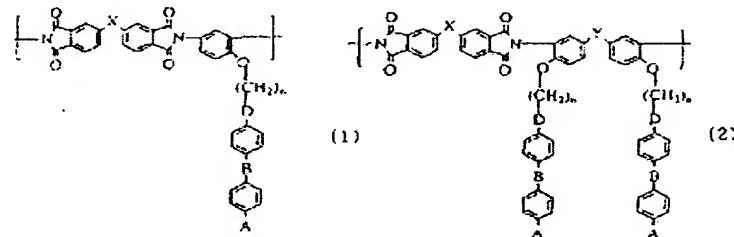
(51) Int. Cl. ⁶ C08G 73/10 G02F 1/00		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년03월20일 특0169910 1999년10월13일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 (73) 특허권자	특1996-020080 1996년06월05일 한국전자통신연구소 양승택 대전광역시 유성구 가정동 161번지한국전기통신공사 서울특별시 종로구 세종로 100번지 이형중 대전광역시 유성구 도룡동 우성아파트 101-304 이명현 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 120-1306 한선규 대전광역시 서구 둔산동 크로바아파트 115-406 원용협 대전광역시 유성구 전민동 나래아파트 109-506 김영길, 원혜중, 김영섭	(65) 공개번호 (43) 공개일자	특1998-002108 1998년03월30일
(72) 발명자			
(74) 대리인			

심사관 : 김동권

(54) 비선형 광학 폴리이미드, 그의 제조방법 및 전기한 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 광도파로형 광소자

요약

본 발명은 하기 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드, 그의 제조방법 및 하기 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드를 코어층으로서 사용한 광도파로형 광소자에 관한 것이다.



상기 식에서 n은 유변기의 길이로서, 2내지 10의 자연수이고; X는 C(CF₃)₃, C(CH₃)₃, Si(CH₃)₃, CO, CO₂, O 및 SO₂이고; R은 전자주개기로, O, NH 및 알킬아민(N-R₁, 이때 R₁은 C₁내지 C₆의 알킬기)이고; R₂는 연결기로 아무것도 없거나, CH=CH, N=N, C=CO이고; A는 전자받개기로, NO₂, 트리시아노에틸렌, CN, SO₂-R₃(이때, R₃는 C₁내지 C₆의 알킬기)이고; 및, Y는 C(CF₃)₃, C(CH₃)₃, Si(CH₃)₃, CO, SO₂, O 및 SO₂이다.

명세서

[발명의 명칭]

비선형 광학 폴리이미드, 그의 제조방법 및 전기한 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 광도파로형 광소자

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 비선형 광학 폴리이미드, 그의 제조방법 및 전기한 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 광도파로형 광소자에 관한 것이다. 좀더 구체적으로 본 발명은 측쇄(side-chain)비선형 광학 방향족(aromatic)폴리이미드, 그의 제조방법, 및 전기한 비선형 광학 폴리이미드를 사용하여 고속 광변조기, 광스위치, 미차조화파 발생기 편광 필터 및 파장 필터 등과 같은 광소자를 제조하는 것에 관한 것이다.

최근, 정보통신분야에서 광대역, 고속 및 고집적화 등에 대한 요구가 증대되고 있으나, 이에대한 순수 전자회로와 전송시스템의 한계 때문에 정보통신기술에서 광의 역할이 점차 증가하고 있는 추세에 있다. 이와관련하여 장거리 전송용 광섬유를 시작하여, 광변조기, 광스위치 등이 빠른 속도로 개발되고 있다. 현재까지, 이러한 광소자의 재료물질로서 반도체 재료인 GaAs 및 무기, 유기물 모두가 연구되어 왔다.

이중에서도, 유기 광전자 고분자물질은 광-전자 메카니즘의 고유한 차이(감자성 결정인 무기물은 이들의 광-전자반응이 이온치환에 좌우되는 반면에, 유기 광전자 재료는 광-전자반응이 개개 구조의 전자구조의 변화에서 기인한다)때문에, 유기 광전자 고분자물질은 리튬 니오베이트(LiNbO₃)와 반도체 합질에 비하여, 교환(switching)속도가 매우 빠르고(50 psec vs. 2 nsec), 광대역 폭이 아주 넓다(100THz)는 장점을 지니고 있다. 또한 유기 광전자 고분자물질은 가공성이 우수하기 때문에, 다양한 공소자, 예를 들면, 직선 광도파로 배선, 위상 변조기, 마하-젠더(Mach-Zehnder)간섭계, 빔 스플리터(beam splitter), 방향성 결합기(directional coupler) X-스위치(X-switch)등에의 집적화가 매우 용이하여 차세대 정보 통신에 필요한 광소자에 매우 유리하다는 장점을 지니고 있다.

이러한 유기 고분자물질로 제조된 광소자의 실용화를 위하여 해결되어야 할 과제는 큰 전기광학계수, 낮은 광전송손실, 및 열적안정성을 들 수 있다.

상기한 유기 광전자 고분자물질 중에서도, 광전자 유기물을 고분자의 주쇄에 유연기를 이용하여 공유결합시킨 축쇄 고분자는 매우 흥미로운 광학특성을 나타내는 새로운 종류의 유기물질이다.

현재까지 개발된 마크릴레이트계 축쇄 비선형 광학 고분자는 큰 전기광학계수와 우수한 필름 특성으로 인하여 낮은 광전송손실을 나타내지만, 이들 고분자의 유리전이온도(glass transition temperature)가 150℃이하로 소자 제작시 요구되는 열적안정성이 떨어진다는 단점을 지니고 있었다.

상기한 열적 안정성을 개선하기 위하여, 최근에는 유리전이온도가 200℃이상인 폴리이미드계 비선형 광학 고분자가 개발되었다. 이러한 폴리이미드계 축쇄 비선형 광학 고분자의 제조방법은 크게 3가지로 구분된다.

첫째는, 비선형 광학 크로모포(chromophore)가 공유결합된 방향족디아민(diamine) 모노머를 합성한 다음, 이를 방향족 디안하이드라이드(dianhydride)와 중합하여 축쇄 비선형 광학 폴리이미드를 얻는 방법이다. 두 번째는, 비선형 광학 크로모포가 공유결합된 방향족 디안하이드라이드를 합성한 다음, 이를 방향족 디아민과 중합하여 축쇄 비선형 광학 폴리이미드를 제조하는 방법이다.

그러나, 이들 방법은 크로모포 합성 조절의 용이성은 있으나, 크로모포가 공유결합된 모노머의 합성이 난해하고, 이미드화 반응 중에 열에 의한 크로모포의 손상이 일어난다는 단점을 지니고 있었다.

한편, 세 번째 방법은, 페놀릭 하이드록시(phenolic hydroxy)기를 가진 디아민 모노머와 방향족 디안하이드라이드를 먼저 중합하여 폴리머 주쇄에 페놀릭 하이드록시기를 가진 폴리이미드를 합성한 다음, 이를 크로모포 분자와 폴리머 반응을 통하여 폴리이미드 주쇄에 공유결합시키는 방법이다.

상기한 방법은 합성의 용이성과 다양한 크로모포의 도입이 가능하다는 점에서 커다란 장점을 지니고 있으나, 일반적으로 페놀릭 하이드록시기를 지닌 디아민은 극소수를 제외하고는 대기 중에서 매우 불안정하기 때문에, 쉽게 산화되어 모노머로서의 사용이 불가능하다는 결정적인 문제점을 지니고 있었다.

결국, 본 발명은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출한 것으로, 본 발명의 주된 목적은 다양한 크로모포를 도입할 수 있고, 열적으로 매우 안정하면서, 가공성과 필름특성 및 박막특성이 우수한 동시에, 큰 전기광학계수를 지닌 신규한 비선형 광학 폴리이미드를 제공함에 있다.

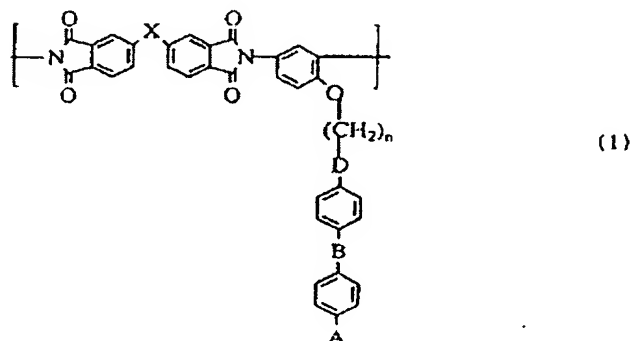
본 발명의 다른 목적은 종래기술에서와 같은 디아민 산화가능성을 완전히 배제하면서, 합성의 용이성 및 다양한 크로모포의 도입 가능성 등과 같은 장점을 그대로 유지할 수 있는 비선형 광학 폴리이미드의 제조 방법을 제공함에 있다.

본 발명의 또다른 목적은 상기한 본 발명의 비선형 광학 폴리이미드를 채용함으로써, 낮은 구동전압에서도 구동가능하고, 광전송 손실이 매우 낮은 신뢰성이 우수한 광도파로형 광소자를 제공함에 있다.

상기한 본 발명의 목적은 다양한 페놀릭 하이드록시기를 지닌 디아민 디하이드로클로라이드염을 모노머로 사용함으로써 달성될 수 있다.

상기한 본 발명의 목적을 달성하는, 본 발명의 일면에 따른 방향족 폴리이미드계 축쇄 비선형 광학 폴리머는, 하기 일반식(1)로 표시된다.

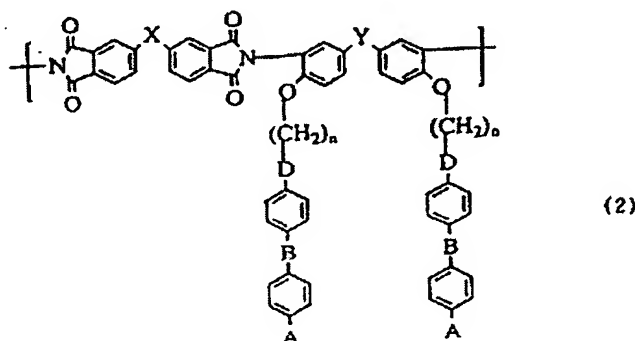
화학식 1



상기 식에서, n은 유연기의 길이로서, 2 내지 10의 자연수이고; X는 $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, CO, SO_2 , O 및 SO이고; D는 전자주기기(electron donor group)로, O, NH 및 알킬아민(N-R), 이때 R은 C, 내지 C₆의 알킬기)이고; B는 연결기(bridging group)로 아무것도 없거나, CH=CH, N=N, C=CO이고; 및, A는 전자받기기(electron acceptor group)로, NO₂, 트리시 마노에틸렌(tricyanoethylene), CN, SO_2R_2 (이때, R₂는 C, 내지 C₆의 알킬기)이다.

또한, 본 발명의 또 다른 일면에 따른 방향족 폴리아미드계 축쇄 비선형 광학 폴리머는, 하기 일반식(2)로 표시된다.

화학식 2



상기식에서, n, X, D, B 및 A는 상기 기재와 동일하고; 및, Y는 $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_2$, CO, SO_2 , O 및 SO이다.

상기 일반식(1) 및 (2)로 표시되는 본 발명의 비선형 광학 폴리아미드는, 유리전이온도가 200°C 이상으로 일적으로 매우 안정하며, 우수한 가공성과 필름 특성 및 매우 큰 전기광학계수를 지니며, 특히, 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리아미드는 단위 모노머당 2개의 크로모포를 함유하기 때문에, 더욱 향상된 전기광학계수를 지니, 신뢰도가 보다 우수한 광전자소자를 제조하는데 효과적으로 사용될 수 있다.

한편, 본 발명의 일면에 따른 상기 일반식(1)로 표시되는 비선형 광학 폴리아미드의 제조방법은, 방향족 디엔하이드라이드 유도체와 디아미노 페놀 디하이드로클로라이드(diamino phenol dihydrochloride)화합물을 열축중합반응시켜 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리아미드를 제조하는 단계와, 상기한 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리아미드의 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시켜 비선형 광학 폴리아미드를 제조하는 단계를 포함한다.

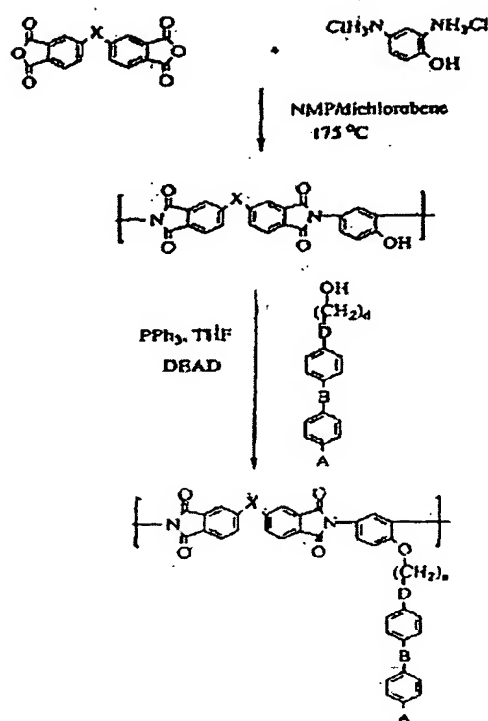
또한 본 발명의 다른 일면에 따른 상기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리아미드의 제조방법은, 방향족 디엔하이드라이드 유도체와 디아미노 디페놀 디하이드로클로라이드(diamino diphenol dihydrochloride)유도체를 열축중합반응시켜 디페놀릭 디하이드록시기를 지닌 폴리아미드를 제조하는 단계와, 상기한 디페놀릭 디하이드록시기를 지닌 폴리아미드의 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시켜 비선형 광학 폴리아미드를 제조하는 단계를 포함한다.

[반응도식 1]

이중에서, 상기 일반식(1)로 표시되는 본 발명의 방향족 폴리아미드계 축쇄 비선형 광학 폴리머의 제조방법의 일례를 상술하면 다음과 같다. 먼저, 다양한 치환기를 지닌 방향족 디엔하이드라이드 유도체와 디아미노 페놀 디하이드로클로라이드염을 유기용매의 존재하에서 150~180°C의 고온에서 중합반응 및 이미드화반응을 동시에 일어나게 하여 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리아미드를 제조한다. 다음에 이 폴리머와 4-(하이드록시 알킬아미노)-4'-니트로 스티렌 등과 같은 다양한 비선형 광학 크로모포 화합물과 트리페닐 포스핀을 THF나 NMP(N-메틸피롤리돈) 등의 유기용매에 용해시킨후, 이 용액에 THF 등의 유기용매에 푼 디에틸 아조디카복실레이트(diethyl azodicarboxylate)를 서서히 적하하여 미즈노부반응에 의해 상기한 폴리머 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시킴으로써, 본 발명의 비선형 광학 폴리아미드를 얻는다.

상기한 일반식(1)로 표시되는 본 발명의 비선형 광학 폴리아미드의 제조과정을 하기 반응도식(1)에 예시적으로 나타내었다.

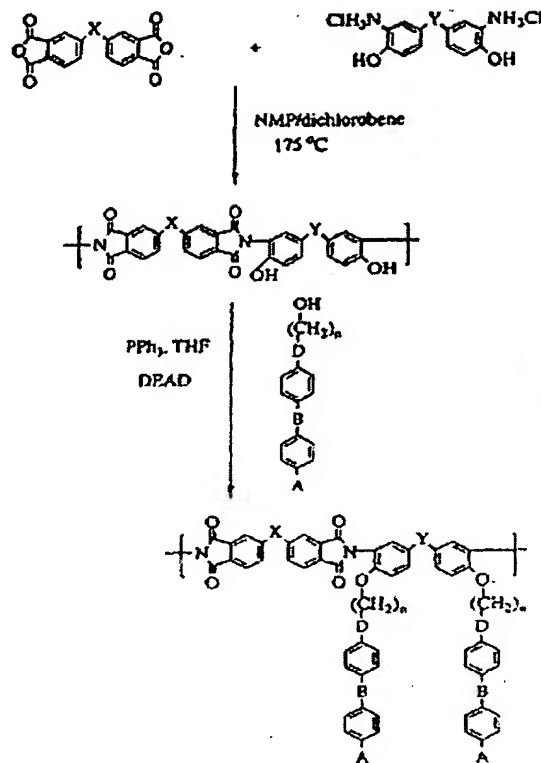
반응식 1



한편, 상기 일반식(2)로 표시되는 본 발명의 방향족 폴리이미드계촉매 비선형 광학 폴리머의 제조방법의 일례를 상술하면 다음과 같다. 먼저, 옥시 디아미노 디페닐 디하이드로클로라이드염과 같이 단위 모노머 당 2개의 하이드록시를 지닌 다양한 치환기를 갖는 디아미노 디페놀 디하이드로 클로라이드 유도체와 다양한 치환기를 지닌 방향족 디연하이드라이드 유도체를 유기용매의 존재하에서 $150\sim 180^\circ\text{C}$ 의 고온에서 중합반응 및 이미드화반응을 동시에 일어나게 하여 디페놀릭 디하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조한다. 그후, 이 폴리머와 2mol의 4-(하이드록시 알킬아미노)-4'-니트로스틸벤과 같은 다양한 비선형 광학 클로모포 화합물 및 트리페닐 포스핀을 THF나 NMP 등의 유기용매에 용해시킨 후, 이 용액에 THF 등의 유기용매에 끓인 디에틸 아조디카복실레이트를 서서히 적하하여 미즈노부반응에 의해 상기한 폴리머 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시킴으로써, 본 발명의 비선형 광학 폴리이미드를 얻는다.

상기 일반식(2)로 표시되는 본 발명의 비선형 광학 폴리이미드의 제조과정을 하기 반응도식(II)에 예시적으로 나타내었다.

비문식 2



아울러, 상기한 목적을 달성하는 본 발명의 일면에 따른 광도파로형 광소자는, 실리콘기판 상에 형성된 하부전극과, 상기한 하부전극 상에 형성된 하부 클래딩(cladding)층과, 상기한 하부 클래딩층 상에 형성된 코어(core)층과, 상기한 코어층 상에 형성된 상부 클래딩층과, 상기한 상부 클래딩층 상에 형성된 상부 전극을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코어층으로는 상기 일반식(1)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 또 다른 일면에 따른 광도파로형 광소자는, 실리콘기판 상에 형성된 하부전극과, 상기한 하부전극 상에 형성된 하부 클래딩층과, 상기한 하부 클래딩층 상에 형성된 코어층과, 상기한 코어층 상에 형성된 상부 클래딩층과, 상기한 상부 클래딩층 상에 형성된 상부 전극을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코어층으로는 상기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 것을 특징으로 한다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 주어진 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속한 기술분야의 당업자에게 있어서 자명할 것이다.

[실시예 1]

방향족 디엔하이드라이드 유도체와 디아미노페놀 디하이드로클로라이드염과의 중합예

(가) 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭 엔하이드라이드(6FDA)와 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드(DAP)와의 중합

50mL 3구 플라스크에 1.33g(6.75mmole)의 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드와 3.0g(6.75mmole)의 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭 엔하이드라이드를 넣고, 전체 농도가 20wt%가 되도록 80:20(v/v)의 N-메틸피롤리돈(NMP)과 디클로로벤젠을 주사기를 통해 가하였다. 딘-스타크 트랩(Dean-Stark trap)을 사용하여 반응 중에 생성되는 물을 제거하면서, 반응온도를 175°C로 올리고 질소를 계속 흘려주었다. 이후, 점도변화를 관찰하면서 약 3-4시간 동안 반응시킨 후, 온도를 내리고 34mL의 NMP를 첨가하였다. 과량의 메탄올 반응 혼합물을 천천히 첨가시킨 후, 얻어진 고분자를 여과하고 속설렛 추출기(Soxxlet's extractor)로 24시간동안 세척해 주었다. 그후, 100°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하여 poly(6FDA-DAP)를 수득하였다. 수득한 생성물에 대하여 NMR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기에 나타

내었다.

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ : 7.07(d, 1H), 7.32(s, 1H), 7.36(d, 1H), 7.72(d of d, 2H), 7.89(d, 2H), 8.11(d, 2H), 10.26(s, 1H)

(L) 3,3',4,4'-옥시디프탈릭 언하이드라이드(OPA)와 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드(DAP)와의 중합

50mL의 3구 플라스크에 1.18g(6.0mmole)의 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드와 1.86g(6.0mmole)의 3,3',4,4'-옥시디프탈릭 언하이드라이드를 넣고, 전체 농도가 20wt%가 되게 80:20(v/v)의 N-메틸피롤리디논(NMP)과 디클로로벤젠을 주사기를 통해 가하였다. 딘-스타크 트랩을 이용하여 반응 중에 생성되는 물을 제거하면서, 반응온도를 175°C로 올리고 질소를 계속 흘려주었다. 이후, 점도변화를 관찰하면서, 약 3-4 시간동안 반응시킨 후, 온도를 내리고 34mL의 NMP를 첨가하였다. 과량의 메탄올에 반응 혼합물을 천천히 첨진시킨 다음, 얻어진 고분자를 여과하고, 속싯 추출기로 24시간 동안 세척하여 주었다. 그 후, 100°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하여 poly(OPA-DAP)를 수득하였다. 수득한 생성물에 대하여 NMR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기에 나타내었다.

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ : 7.16(d, 1H), 7.43(s, 1H), 7.44(d, 1H), 7.66(d of d, 2H), 7.71(d, 2H), 8.10(d, 2H), 10.36(s, 1H)

[실시예 2]

방향족 디언하이드라이드 유도체와 디아미노 디페놀 디하이드로클로라이드염 유도체와의 중합에

(가) 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭 언하이드라이드와 3,3'-디아미노-4,4'-옥시디페놀 디하이드로클로라이드와의 중합

디아민염으로 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드 대신에 3,3'-디아미노-4,4'-옥시디페놀 디하이드로클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1의 (가)와 동일하게 실시하였다.

(나) 3,3',4,4'-옥시디프탈릭 언하이드라이드(OPA)와 3,3'-디아미노-4,4'-옥시디페놀 디하이드로클로라이드와의 중합

디아민염으로 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드 대신에 3,3'-디아미노-4,4'-옥시디페놀 디하이드로클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1의 (나)와 동일하게 실시하였다.

[실시예 3]

페톨릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드에 크로모포를 미즈노부 반응에 의해 공유결합시켜 폴리이미드계 흑색 비선형 광학 폴리머를 제조한 제조예

(가) poly(6FDA-DAP)와 디스퍼스 레드 1(DR 1)과의 공유결합

50mL 3구 플라스크에 시판되는 비선형 광학 크로모포인 0.67g(2.12mmole)의 디스퍼스 레드 1(disperse red 1)과 0.61g(2.33mmole)의 트리페닐 포스핀과, 상기 실시예 1의 (가)에서 수득한 poly(6FDA-DAP) 1g(1.92mmole)을 넣고, 35mL의 THF 용매로 완전히 용해시켰다. 5분 후에 이 반응용기에, 2mL의 THF에 0.41g(2.33mmole)의 디에틸 아조디카복실레이트를 녹인 용액을 천천히 첨가하였다. 첨가가 진행됨에 따라, 반응 혼합물이 점차로 고체화되었다. 이 반응 혼합물을 상온에서 3시간 동안 교반하여 다시 투명한 용액으로 만들었다. 상온에서 23시간 동안 더 교반시킨 후, 반응 혼합물을 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄올 내에서 서서히 침전시켰다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 용해시킨 후, 재차 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄올 중에서 서서히 침전시켰다. 얻어진 폴리머를 여과한 후, 속싯 추출기로 24시간 동안 세척시킨 후, 100°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜, 본 발명의 비선형 광학 폴리머인 poly(6FDA-DAP-DR1)를 수득하였다. 수득한 생성물에 대하여 NMR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기에 나타내었다.

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ : 0.91(3H), 3.30(2H), 3.78(2H), 4.37(2H), 6.76(2H), 7.45(1H), 7.61(3H), 7.75(2H), 7.89(4H), 8.16(2H), 8.32(2H)

(나) poly(OPA-DAP)와 디스퍼스 레드 1(DR1)과의 공유결합

50mL 3구 플라스크에 0.44g(1.38mmole)의 디스퍼스 레드 1과 0.73g(2.76mmole)의 트리페닐 포스핀과, 상기 실시예 1의 (나)에서 수득한 poly(OPA-DAP)를 넣고, 20mL의 NMP 용매로 완전히 용해시켰다. 5분 후에, 이 반응용기에 2mL의 NMP에 0.48g(2.76mmole)의 디에틸 아조디카복실레이트를 녹인 용액을 천천히 첨가시켰다. 첨가가 진행됨에 따라, 반응 혼합물이 점차로 고체화되었다. 이 반응 혼합물을 50°C에서 3시간 동안 교반하여 다시 투명한 용액으로 만들었다. 50°C에서 23시간 동안 더 교반한 후, 반응 혼합물을 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄올 중에서 서서히 침전시켰다. 얻어진 폴리머를 다시 NMP에 용해시킨 후, 재차 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄올 중에서 서서히 침전시켰다. 얻어진 폴리머를 여과한 후, 속싯 추출기로 24시간 동안 세척시킨 후, 100°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 본 발명의 비선형 광학 폴리머인 poly(OPA-DAP-DR1)를 수득하였다. 수득한 생성물에 대하여 NMR 분석을 수행하였으며 그 결과를 하기에 나타내었다.

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ : 1.03(3H), 3.30(2H), 3.79(2H), 4.34(2H), 6.76(2H), 7.40(7H), 7.61(4H), 7.91(3H), 8.06(2H), 8.32(2H)

(다) poly(6FDA-DAP)와 4-(N-메틸-2-하이드록시에틸아미노)-4'-니트로 스티벤(DANS)과의 공유결합

50mL 3구 플라스크에 비선형 광학 크로모포로서 0.32g(1.06mmole)의 4-(N-메틸-2-하이드록시에틸아미노)-4'-니트로 스티벤과 0.56g(2.12mmole)의 트리페닐 포스핀과, 상기 실시예 1의 (가)에서 수득한 poly(6FDA-DAP) 0.5g(0.96mmole)을 넣고, 25mL의 THF 용매로 완전히 용해시켰다.

5분 후에, 이 반응용기에 5mL의 THF에 0.37g(2.12mmole)의 디에틸 아조디카르복실레이트를 녹인 용액을 천천히 적하시켰다. 적하가 진행됨에 따라, 반응 혼합물이 점차로 고체화되었다. 이 반응 혼합물을 상온에서 3시간 동안 교반하여 다시 투명한 용액으로 만들었다. 상온에서 23시간 동안 더 교반한 후, 반응 혼합물을 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄올 중에서 서서히 침전시켰다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 용해시킨 후, 재차 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄올 중에서 서서히 침전시켰다. 얻어진 폴리머를 여과한 후, 속살렌 추출기로 24시간 동안 세척시킨 후, 100°C의 진공오븐에서 24시간동안 건조하여 본 발명의 광학 폴리머인 poly(6FDA-DAP-DANS)를 수득하였다.

(라) poly(OPA-DAP)와 4-(N-메틸-2-하이드록시에틸아미노)-4'-니트로 스티벤(DANS)과의 공유결합

크로모포로서, 디스퍼스 레드 1 대신에 4-(N-메틸-2-하이드록시에틸아미노)-4'-니트로 스티벤을 사용하여 제조된 폴리머를 제외하고는, 상기 실시예 3의 (나)와 동일하게 실시하여 본 발명의 비선형 광학 폴리머인 poly(OPA-DAP-DANS)를 수득하였다.

[실시예 4]

본 발명의 폴리머를 이용한 광소자의 제조예

(가) poly(6FDA-DAP-ORI)를 이용한 광소자의 제조

상기 실시예 3의 (가)에서 수득한 poly(6FDA-DAP-ORI)를 20wt%가 되도록 C-부티로락톤(butyrolactone)에 용해시킨 후, 0.2μm의 테프론 필터를 사용하여 여과하였다. 한편, 기판에 시판되는 폴리이미드를 사전에 금(Au)이 증착된 실리콘 기판 상에 주사한 후, 스펀코팅하여 광도파로의 하부 클래딩(cladding)층을 형성하였다. 이때, 하부 클래딩층의 두께는 스펀코팅시 회전수의 조절에 의해 조절되며, 그 층의 두께는 회전수에 반비례한다. 얻어진 하부 클래딩층을 250°C의 오븐 내에서 5시간 동안 방치하였다. 클래딩층 위에 코어(core)층을 형성하기 위하여, 여과에 의해 얻어진 상기한 poly(6FDA-DAP-ORI) 용액을 스펀코팅한 후, 100°C의 오븐에서 2시간 및 160°C의 오븐에서 2시간 동안 방치한 후, 얻어진 박막 형태의 코어층을 광표백(photobleaching)법을 사용하여 도파로의 측면 구속(confinement)을 수행하였다. 제조된 코어층 위에 기판에 시판되는 폴리머로 상부 클래딩층을 형성하기 위하여 스펀 코팅하였다. 그 후, 상부 전극을 형성하기 위하여, 박막위에 금을 진공증착하고, 최대의 전기광학효과를 얻기 위하여 극화(poling)시켰다. 이때, 극화는 150~250°C의 핫 플레이트(hot plate) 상에 실리콘 기판을 배치시키고, 실리콘 기판 상의 하부 전극과 고분자 박막 상의 상부 전극 사이에 Lw당 100~200V의 강한 직류전압을 가함으로써 이루어졌다. 극화가 이루어진 후, 상부 전극을 통상적인 미세가공 기술을 이용하여 도파로를 따라 식각하여 본 발명의 광도파로형 광소자를 제조하였다.

(나) poly(OPA-DAP-ORI)를 이용한 광소자의 제조

비선형 광학 폴리머로서, poly(6FDA-DAP-ORI) 대신에 poly(OPA-DAP-ORI)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 4의 (가)와 동일하게 실시하여 본 발명의 광도파로형 광소자를 제조하였다.

(다) poly(6FDA-DAP-ORI)를 이용한 광소자의 제조

비선형 광학 폴리머로서, poly(6FDA-DAP-ORI) 대신에 poly(OPA-DAP-ORI)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 4의 (가)와 동일하게 실시하여 본 발명의 광도파로형 광소자를 제조하였다.

(라) poly(OPA-DAP-ORI)를 이용한 광소자의 제조

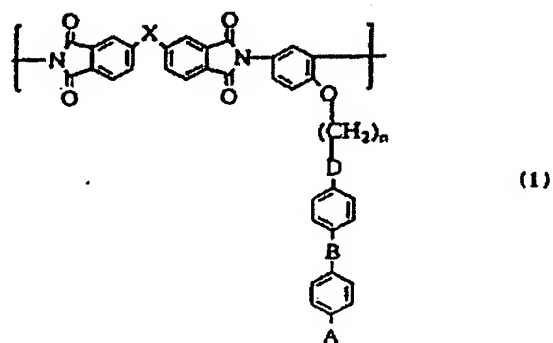
비선형 광학 폴리머로서, poly(6FDA-DAP-ORI) 대신에 poly(OPA-DAP-ORI)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 4의 (가)와 동일하게 실시하여 본 발명의 광도파로형 광소자를 제조하였다.

상기한 본 발명의 제조방법에 따라, 매우 큰 값의 전기광학계수를 지닌 전기광학특성이 매우 우수하고, 박막 특성이 우수하며 다층 박막의 형성이 용이하여 신뢰성을 증대시킬 수 있음은 물론, 열적 안정성이 극히 우수하며 250°C 이상의 온도에서도 열적으로 분해와 승화가 일어나지 않으며, 200°C 이상의 온도에서도 쌍극자의 완화현상이 일어나지 않는 비선형 광학 폴리머를 얻을 수 있으며, 본 발명의 비선형 광학 폴리머를 사용하여 낮은 구동 전압에서도 구동가능한 동시에 광전송 손실이 매우 낮은 광소자를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

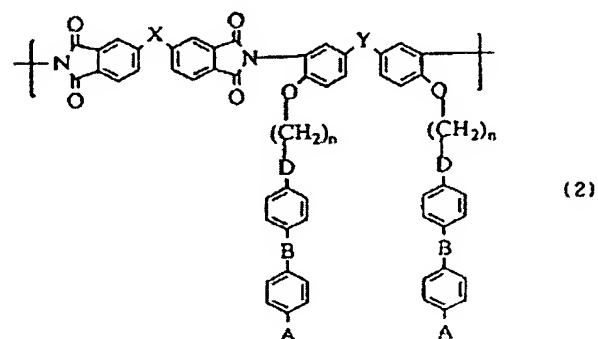
하기 일반식(1)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드 :



상기 식에서 n 은 유연기의 길이로서, 2 내지 10의 자연수이고; X 는 $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2Si(CH_3)_2$, CO , SO_2 , O 및 SO 이고, D 는 전자주게기로, O , NH 및 알킬아민($N-R_1$, 이때 R_1 은 C_1 내지 C_6 의 알킬기)이고; B 는 연결기로 아무것도 없거나, $CH=CH$, $N=N$, $C=CO$ 이고; 및, A 는 전자받게기로, NO_2 , 트리시아노에틸렌, CN , SO_2R_2 (이때, R_2 는 C_1 내지 C_6 의 알킬기)이다.

청구항 2

하기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드:

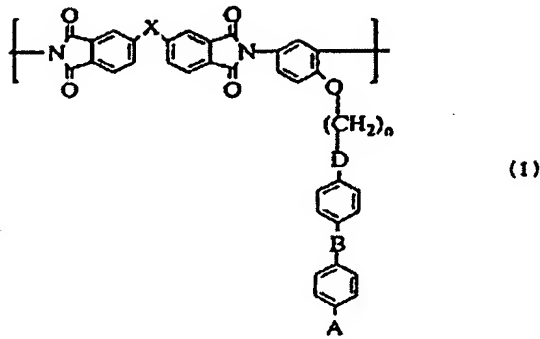


상기식에서 n , X , D , B 및 A 는 제1항 기재와 동일하고; 및 Y 는 $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2Si(CH_3)_2$, CO , SO_2 , O 및 SO 이다.

청구항 3

방향족 디인하이드라이드 유도체와 디아미노 페놀 디하이드로클로라이드 화합물을 열축중합반응시켜 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조하는 단계와, 상기한 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드의 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시켜 비선형 광학 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함하는 하기 일

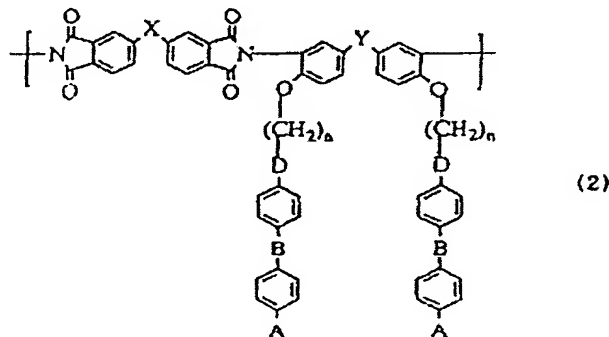
반식(1)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드의 제조방법:



상기 식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하다.

청구항 4

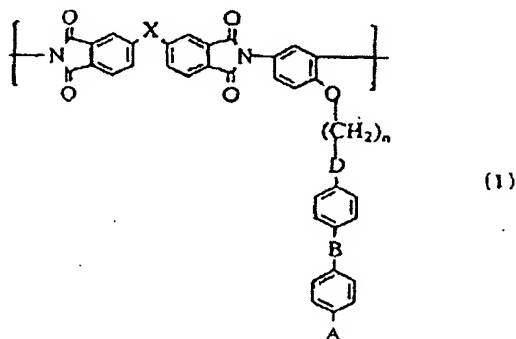
방향족 디안하이드라이드 유도체와 디아미노 디페놀 디하이드로클로라이드 유도체를 열축합반응시켜 디페놀릭 디하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조하는 단계와, 상기한 디페놀릭 디하이드록시기를 지닌 폴리이미드의 주쇄에 크로모포화합물을 공유결합시켜 비선형 광학 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함하는 하기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드의 제조방법:



상기 식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하고; 및 Y는 제2항 기재와 동일하다.

청구항 5

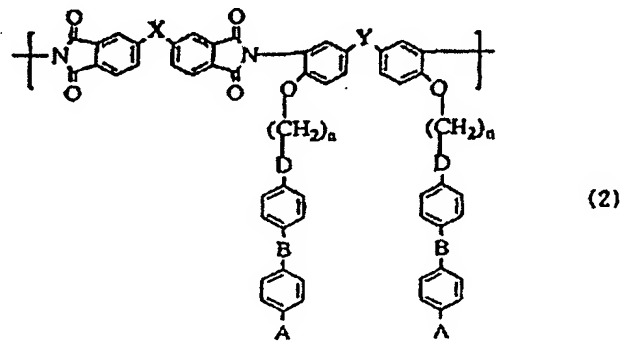
실리콘기판 상에 형성된 하부전극과, 상기한 하부전극 상에 형성된 하부 클래딩층과, 상기한 하부 클래딩층 상에 형성된 코어층과, 상기한 코어층상에 형성된 상부 클래딩층과, 상기한 상부 클래딩층 상에 형성된 상부 전극을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코어층으로는 하기 일반식(1)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 것을 특징으로 하는 광도파로형 광소자:



상기 식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하다.

형구항 6

실리콘기판 상에 형성된 하부전극과, 상기한 하부전극 상에 형성된 하부 클래딩층과, 상기한 하부 클래딩층 상에 형성된 코어층과, 상기한 코어층상에 형성된 상부 클래딩층과, 상기한 상부 클래딩층 상에 형성된 상부 전극을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코어층으로는 하기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 것을 특징으로 하는 광도파로형 광소자 :



상기 식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하고; 및, Y는 제 2항 기재와 동일하다.